

Makoto KUBO, et al.

April 22, 2004

0425-1128PUS1

B3KB, LLP

703-205-8000

1 of 2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月23日

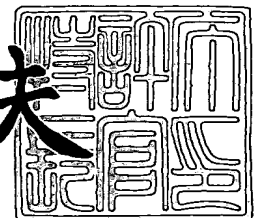
出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-117938  
[ST. 10/C]: [JP2003-117938]

出 願 人  
Applicant(s): 花王株式会社

2004年 1月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3004875



【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0059

【提出日】 平成15年 4月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D003/20

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 久保 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 飯高 一弘

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 金子 洋平

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100091845**【弁理士】****【氏名又は名称】** 持田 信二**【選任した代理人】****【識別番号】** 100098408**【弁理士】****【氏名又は名称】** 義経 和昌**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 200747**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

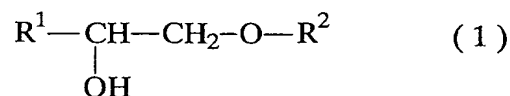
【書類名】 明細書

【発明の名称】 界面活性剤用増泡剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表される化合物を含有する界面活性剤用増泡剤。

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 6 ～ 21 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基或いはアルケニル基、 $\text{R}^2$ は炭素数 1 ～ 18 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基或いはアルケニル基を示す。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の一般式 (1) で表される化合物と、界面活性剤の少なくとも 1 種を含有する界面活性剤組成物。

【請求項 3】 界面活性剤が、アニオン界面活性剤である請求項 2 記載の界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、常温で液状でハンドリング性に優れ、且つ、起泡性、低温安定性にも優れた、1, 2-エポキシアルカンから誘導される化合物を含む界面活性剤用増泡剤、及びそれを含有する界面活性剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般的に、アルカノールアミド型界面活性剤やベタイン型界面活性剤、半極性型界面活性剤 (アルキルジメチルアミノオキサイド等) が増粘剤や増泡剤として知られており、今日、数多くの洗浄剤用途に、補助界面活性剤として用いられている。

【0003】

今日、最も多く使用されている補助界面活性剤としては、アルカノールアミド型界面活性剤やアミドプロピルベタインである。

【0004】

アルカノールアミド型界面活性剤は、モノアルカノールアミド型、ジアルカノールアミド型に分類され、モノアルカノールアミド型は、増粘作用に優れるが、高融点であることから、ハンドリング性に優れた化合物とは言えない。一方、ジアルカノールアミド型は、配合安定性に優れるが、増粘作用がモノアルカノールアミド型より劣り、所望の粘度を適度な配合量で得ることが困難であった。

【0005】

一方、アミドプロピルベタインは、増粘性や泡質の改善と言った観点から優れた基剤であるが、増泡性についてはまだ十分満足できるものではなかった。

【0006】

又、これらの補助界面活性剤は含窒素化合物であることから、製造時の着色や最終製品での着色、保存時の色相安定性等において多大な注意を払う必要があるという不都合があった。

【0007】

従って、アルカノールアミド型界面活性剤やアミドプロピルベタイン等に変わるあるいは補助的に用いられる、窒素原子を含まない増粘剤や増泡剤の開発が望まれていた。

【0008】

窒素原子を含まない補助界面活性剤として、アルキルグリコシドやアルキルグリシジルエーテルが一般的に使用されているが、これらの化合物は製造法が簡便ではなく、幾つかの製造工程や精製プロセスを必要とし、またアルキルグリコシドを頭髮洗淨剤に応用した場合には、頭髮へのさしみ感が強く、頭髮洗淨剤への応用等は困難であった。

【0009】

また、特許文献1には、1, 2-エポキシアルカンと脂肪族ジオールから得られるヒドロキシアルキル多価アルコールエーテル化合物が、洗淨剤組成物の増粘剤として有用であることが記載されている。しかし、このヒドロキシアルキル多

価アルコールエーテル化合物は、その製造の際に原料としてジオールを用いるため、単一の反応生成物を得るのが困難である。また、起泡性の改善についても十分に満足できるものではない。

#### 【0010】

また、特許文献2には、アニオン界面活性剤に、アルカン-1, 2-ジオールを配合して、皮膚刺激を抑制することが記載されているが、アニオン界面活性剤の起泡性を改善することについては何ら記載されていない。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

国際公開第03/008527号パンフレット

##### 【特許文献2】

特開昭63-57698号公報

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来のアルカノールアミド型界面活性剤やアミドプロピルベタイン等に替わる、窒素原子を含まない、配合安定性や高い起泡作用を有する増泡剤、及びそれを含有する界面活性剤組成物を提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

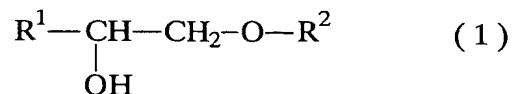
本発明者らは、特定の構造を有する1, 2-エポキシアルカン誘導体が、アルカノールアミド型界面活性剤やアミドプロピルベタインと比較して、優れた起泡性改善効果、泡安定性の増強効果を有する事を見出した。

#### 【0014】

即ち本発明は、一般式(1)で表される化合物(以下化合物(1)という)を含有する界面活性剤用増泡剤、並びに化合物(1)と、界面活性剤の少なくとも1種を含有する界面活性剤組成物を提供する。

#### 【0015】

## 【化2】



## 【0016】

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数6～21の直鎖又は分岐鎖のアルキル基或いはアルケニル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基或いはアルケニル基を示す。)

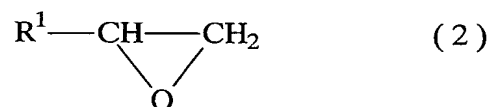
## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

本発明の化合物(1)は、一般式(2)

## 【0018】

## 【化3】



## 【0019】

(式中、 $\text{R}^1$ は前記と同じ意味を示す。)

で表される1,2-エポキシアルカン(以下1,2-エポキシアルカン(2)という)と、一般式(3)



(式中、 $\text{R}^2$ は前記と同じ意味を示す。)

で表されるアルコール(以下アルコール(3)という)とを反応させることにより製造することが出来る。

## 【0020】

1,2-エポキシアルカン(2)としては、例えば、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、1,2-エポキシエイコサン、1,2-エポキシドコサン等が挙げられる。増泡

性の観点から、好ましくは、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカンであり、より好ましくは1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカンである。また、増粘性の観点からは、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシテトラデカンが好ましい。

#### 【0021】

アルコール(3)としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール等が挙げられる。泡安定性の観点から好ましくは、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールであり、より好ましくはメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコールである。

#### 【0022】

化合物(1)の製造においては、一般的に知られた反応条件で製造することが出来る。例えば、1, 2-エポキシアルカン(2)とアルコール(3)とを、触媒として、ルイス酸、例えば、3フッ化硼素ジエチルエーテル錯体を用いて、反応温度40～60℃の温度範囲で反応させる。溶媒は特に必要としないが、ヘキサン等の非極性溶媒を使用してもさし支えない。

#### 【0023】

又、この製造において、触媒として、3級アミン等の塩基性触媒やテトラブチルアンモニウムブロマイド等の4級塩触媒、或いは、硫酸やリン酸等の酸触媒を用いても反応は進行する。

#### 【0024】

アルコール(3)に対する1, 2-エポキシアルカン(2)の仕込みモル比は、特に制限はないが、1, 2-エポキシアルカン(2)の2量体の生成量の抑制、及び経済的観点から、(3):(2)=1:1～10:1の範囲が好ましく、1:1～3:1がさらに好ましい。反応終了後に、過剰のアルコール(3)は水蒸気蒸留で除くか、減圧蒸留等で除去するのが好ましい。



## 【0025】

本発明の増泡剤は、必須成分として化合物（１）を含有するが、化合物（１）以外に、実際の使用に差し支えの無い範囲で、化合物（１）を製造する際の上記反応で得られる１，２－エポキシアルカン（２）の２量体等の不純物を含んでいてもよい。本発明の増泡剤中の化合物（１）の含有量は、５０～１００重量％が好ましく、７０～１００重量％が更に好ましい。

## 【0026】

本発明の化合物（１）は、界面活性剤に配合することにより、起泡性を著しく改善する効果を有する。

## 【0027】

本発明の界面活性剤組成物は、化合物（１）と、界面活性剤の少なくとも１種を含有する。界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、ベタイン型界面活性剤等の１種以上を用いることができるが、アニオン界面活性剤が好ましい。

## 【0028】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル脂肪酸塩、アルキルフォスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフォスフェート塩、アシル化アミノ酸塩、アルキルアミドエーテル硫酸塩等が挙げられる。

## 【0029】

本発明の界面活性剤組成物中の化合物（１）の含有量は、その用途により異なり特に限定されないが、０．１～５０重量％が好ましく、０．３～２０重量％が更に好ましい。また、化合物（１）と界面活性剤との配合割合も、用途により異なり特に限定されないが、重量比で、化合物（１）／界面活性剤＝１／９９～７０／３０が好ましく、３／９７～５０／５０が更に好ましい。

## 【0030】

本発明の界面活性剤組成物は、ハウスホールド分野の食器用洗浄剤や衣料用洗浄剤、あるいはパーソナルケア用途の毛髪洗浄剤や身体用洗浄剤等の洗浄剤に用い

ることができる。また洗浄剤の用途に応じて、化合物（１）と各種界面活性剤との２成分系、あるいは各種界面活性剤を組み合わせた中に、化合物（１）を添加して用いても良い。

### 【0031】

#### 【実施例】

##### 製造例 1

温度計、攪拌機、窒素吹き込み管、還流冷却器を備えた１リットル容の反応器中にメタノール 64 g（２モル）と 3 フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 2 g を仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1, 2-エポキシオクタン 128.2 g（１モル）を１時間かけて滴下し、３時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の 1, 2-エポキシオクタンが 1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、窒素の吹き込み管、減圧装置や留分の冷却装置を備えた１リットル容のヘルツに移して、30℃に加温後、40 kPa にて窒素を吹き込みながらメタノールを除去し、2-ヒドロキシオクチルメチルエーテルを得た。

### 【0032】

##### 製造例 2

製造例 1 と同様の反応容器に、メタノール 64 g（２モル）と 3 フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 2 g を仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1, 2-エポキシデカン 156.2 g（１モル）を１時間かけて滴下し、３時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の 1, 2-エポキシデカンが 1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、製造例 1 と同様にメタノールを除去し、2-ヒドロキシデシルメチルエーテルを得た。

### 【0033】

##### 製造例 3

製造例 1 と同様の反応容器に、メタノール 64 g（２モル）と 3 フッ化硼素ジエチルエーテル錯体 2 g を仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1, 2-エポキシドデカン 184.3 g（１モル）を１時間かけて滴下し、３時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の 1, 2-エポキシドデ

カンが1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、製造例1と同様にしてメタノールを除去し、2-ヒドロキシドデシルメチルエーテルを得た。

#### 【0034】

##### 製造例4

製造例1と同様の反応容器に、メタノール64g(2モル)と3フッ化硼素ジエチルエーテル錯体2gを仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1,2-エポキシテトラデカン212.3g(1モル)を1時間かけて滴下し、3時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の1,2-エポキシテトラデカンが1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、製造例1と同様にしてメタノールを除去し、2-ヒドロキシテトラデシルメチルエーテルを得た。

#### 【0035】

##### 製造例5

製造例1と同様の反応容器にエタノール92g(2モル)と3フッ化硼素ジエチルエーテル錯体2gを仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1,2-エポキシデカン156.2g(1モル)を1時間かけて滴下し、3時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の1,2-エポキシデカンが1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、窒素の吹き込み管、減圧装置や留分の冷却装置を備えた1リットル容のヘルツに移して、40℃に加温後、40kPaにて窒素を吹き込みながらエタノールを除去し、2-ヒドロキシデシルエチルエーテルを得た。

#### 【0036】

##### 製造例6

製造例1と同様の反応容器に、エタノール92g(2モル)と3フッ化硼素ジエチルエーテル錯体2gを仕込んだ後に、60℃迄昇温し、その後、1,2-エポキシドデカン184.3g(1モル)を1時間かけて滴下し、3時間保持した。反応の終了は、ガスクロマトグラフィーにより、残存の1,2-エポキシドデカンが1%未満になったことを確認して、冷却を行った。その後、製造例5と同様にしてエタノールを除去し、2-ヒドロキシドデシルエチルエーテルを得た。

## 【0037】

## 実施例 1

製造例 1～6 で得られた化合物及び下記比較品、並びにポリオキシエチレン（3）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム（AES）を用い、表 1 に示す組成の界面活性剤組成物を調製した。これらの組成物について、下記方法で起泡性試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0038】

## &lt;比較品&gt;

LAPB：ラウロイルアミドプロピルジメチルカルボベタイン

DEA：ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド

MEA：ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド

DGE：デシルグリセリルエーテル

## &lt;起泡性試験&gt;

ロス・マイルス法により、下記条件で測定した。

## 【0039】

界面活性剤組成物濃度：0.2 重量%

温度 40℃

硬度 4° DH

pH 6.8

## 【0040】

【表 1】

	本 発 明 品						比 較 品			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
製造例1の化合物	0.75									
製造例2の化合物		0.75								
製造例3の化合物			0.75							
製造例4の化合物				0.75						
製造例5の化合物					0.75					
製造例6の化合物						0.75				
LAPB	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	6	3.75	3.75	3.75
DEA								0.75		
MEA									0.75	
DGE										0.75
AES	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	14	10.5	10.5	10.5
精製水	バランス (合計で100重量%となる量)									
泡立ち量 (mm)	287	275	278	276	268	270	240	250	251	250

【0041】

## 実施例 2

補助界面活性剤として製造例 1～6 で得られた化合物、又は上記 LAPB、D

EA、MEAを、界面活性剤としてAESを用い、総界面活性剤濃度：20重量%、界面活性剤／補助界面活性剤（重量比）＝17／3の界面活性剤組成物を調製し、下記条件で粘度を測定した。結果を表2に示す。

【0042】

＜粘度測定条件＞

測定pH：7.0

測定温度：25℃

粘度計：B型粘度計

【0043】

【表2】

補助界面活性剤	粘 度 (mPa・s)
製造例1の化合物	290
製造例2の化合物	8800
製造例3の化合物	15000
製造例4の化合物	7800
製造例5の化合物	5500
製造例6の化合物	7500
LAPB	1440
DEA	140
MEA	450

【0044】

【発明の効果】

本発明により、窒素原子を含まず、常温で液状でハンドリング性に優れ、且つ、増粘作用や起泡性、低温安定性にも優れた界面活性剤用増泡剤を提供することができた。

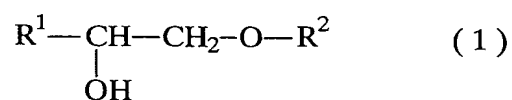
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒素原子を含まない、配合安定性や高い起泡作用を有する増泡剤、及びそれを含有する界面活性剤組成物の提供。

【解決手段】 一般式(1)で表される化合物を含有する界面活性剤用増泡剤、並びに一般式(1)で表される化合物と、界面活性剤の少なくとも1種を含有する界面活性剤組成物。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数6～21のアルキル基或いはアルケニル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～18のアルキル基或いはアルケニル基を示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 9 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名 花王株式会社